

特 許 公 報

昭53-12541

⑤ Int.Cl.²

識別記号 ⑥日本分類

庁内整理番号 ④公告 昭和53年(1978) 5 月 1 日

C 08 L 53/04

25(1) D 81

6779-45

C 08 K 5/04

25(1) A 232

7144-48

発明の数 1

C 08 K 5/09

C 08 K 5/54

(全 5 頁)

1

2

⑤熱安定性オルガノポリシロキサン組成物

②特 願 昭49-139622

②出 願 昭49(1974)12月6日

公 開 昭51-66344

④昭51(1976)6月8日

⑦発 明 者 岸本圭一

市原市青葉台3の5の14

同 幸田好順

千葉県穴川1の8の40

同 佐々木正作

市原市有秋台西1の6

同 鈴木正彦

同所

⑦出 願 人 トーレ・シリコン株式会社

東京都中央区日本橋室町2の8

⑦代 理 人 東レ株式会社

⑦特許請求の範囲

1 オルガノポリシロキサンに(1)オルガノシロキ
サン単位3個以上を含むアルカリ金属シラノレ
ートと有機カルボン酸セリウム塩との反応生成物ま
たは塩化セリウムとの反応生成物および(2)ジルコ
ニウム、チタン、鉄の有機カルボン酸塩またはアル
コキシ化合物のうちから選ばれた1種以上の化
合物を、配合した熱安定性オルガノポリシロキサ
ン組成物。

発明の詳細な説明

本発明は熱安定性および保存安定性を改良した
オルガノポリシロキサン組成物に関するものであ
り、さらに詳しくは、オルガノポリシロキサンに
1オルガノシロキサン単位3個以上を含むアルカ
リ金属シラノレートと有機カルボン酸セリウム塩
または塩化セリウムとの反応生成物と2後記する
有機金属化合物とを配合することを特徴とする特
に熱安定性および保存安定性において優れた作用
効果を示すオルガノポリシロキサン組成物に関す

る。

オルガノポリシロキサン組成物の熱安定性を改
良するため従来より鉄、ジルコニウム、セリウム、
マンガン、ニッケルなどの無機塩を配合すること
5 は、よく知られており特にセリウムに関してはた
とえば特公昭36-6189(日本特許第

283,598号)、特公昭43-16304(日
本特許第535,121号)においてセリウムの酸
化物もしくは水酸化物や芳香族カルボン酸塩をオル
ガノポリシロキサンに配合することが知られて
10 いるが、これらの金属塩はいずれもオルガノポリ
シロキサンと相溶性がないため一部のオルガノポリ
シロキサンと予備混合してペースト状にするか、
または溶媒を用いて溶液状にしてオルガノポリシ
ロキサンに配合せねばならず、またそのような補
15 助的な手段によつてもなおオルガノポリシロキサ
ン中への分散が不均一か不十分であつて熱安定化
効果の損失を招くことがしばしば経験された。特
に比較的低粘度のオルガノポリシロキサン液体を

前記のような無機または有機のセリウム塩の配合
によつて熱安定化しようとする場合、上記の欠点
は一層顕著でありセリウム塩の分離沈析のため事
実上目的を達成しえない。この欠点を改良するた
め米国特許第3,008,901号では特定のセリウ
ム錯塩を微量のSi-H結合を含むオルガノポリシ
ロキサン液体と芳香族炭化水素溶液中で280~
290℃において空気を吹込みながら1~4日間
加熱することによつてセリウムをオルガノポリシ
ロキサン中に部分的に溶解ないしコロイド状に分
散させ、熱安定化組成物を形成せしめる方法が提
案されている。しかしながらこの方法によつても、
オルガノポリシロキサンに相溶するセリウムは極
めて微量であり、また反応条件の変動により組成
物中のセリウム含有量を一定の水準に保つことが
困難であるとともにこのような組成物を大量に製
造する場合においては、工業的に極めて不利な方

3

法といわねばならない。

上述の従来技術の欠点を改良するため本発明者等は先に有機カルボン酸セリウム塩とアルカリ金属シラノレートとの反応生成物、および塩化セリウムとアルカリ金属シラノレートとの反応生成物がオルガノポリシロキサンに対して極めて優れた相溶性を持つことを認め、これらをオルガノシロキサンに配合することにより新規な熱安定性オルガノポリシロキサン組成物を提供しうることを述べたが、これらの組成物では室温で長時間保存した場合、あるいは高温で使用中にセリウムが部分的に分離沈析して組成物の透明性および熱安定性を損うおそれがあつたので、本発明においてはさらに上記の組成物に鉄、チタン、ジルコニウムの有機カルボン酸塩またはアルコキシ化合物を配合することにより前記反応生成物自体の安定性を増大させ、ひいては組成物の熱安定性および保存安定性を相乗的に向上させうることを見出したのである。

すなわち、本発明の組成物はオルガノポリシロキサンに1オルガノシロキサン単位3個以上を含むアルカリ金属シラノレートと有機カルボン酸セリウム塩との反応生成物または塩化セリウムとの反応生成物および2鉄、チタン、ジルコニウムの有機カルボン酸塩または、アルコキシ化合物のうちから選ばれた1種以上の化合物を配合することを特徴とする。

本発明で用いられるオルガノポリシロキサンとしては実質的にジオルガノシロキサン単位からなる重合体で有機基とケイ素原子との比率が1.98:1~2.01:1であるのが通常である。有機基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、フルオロプロピル基、フェニル基、ビニル基などから選ばれるのが普通であり、それらが所望の比率で混在していてもよい。またこれらのオルガノポリシロキサンの末端基は、通常水酸基、トリアルキルシリル基、アルコキシ基もしくはビニル基などである。本発明のオルガノポリシロキサンの粘度については、本発明の広汎な実用性から特に制約がなく目的や用途に応じた任意の粘度が選択できる。

本発明の前記(1)成分を合成するために用いられるアルカリ金属シラノレートとしてたとえばカリウムシラノレート、ナトリウムシラノレートがあ

4

り、このようなアルカリ金属シラノレートはたとえばW・T・Grubb, R・C・Ostoff, J・A・C・S, 77, 1405(1955)に記載されているような方法で合成することができるし、このようにして得られたオルガノポリシロキサン分子鎖の両末端にシラノレート基を持つアルカリ金属シラノレートをさらに直鎖状のオルガノポリシロキサンと反応させて分子鎖の一方の末端のみシラノレート基をもつアルカリ金属シラノレートを形成せしめるような方法も可能であり、かつまた本発明に好適に使用されうる。本発明の前記(1)成分を合成するために用いられる有機カルボン酸セリウムとしては芳香族炭化水素もしくは塩素化炭化水素に可溶性であることが必要であり2-エチルヘキサン酸セリウム、ナフテン酸セリウムなどがある。アルカリ金属シラノレートと有機カルボン酸セリウム塩との反応は、通常芳香族炭化水素もしくは塩素化炭化水素を溶媒とし、この溶媒の還流温度において行なわれる。

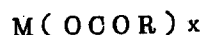
溶媒を留去した後(必要ならば生成した沈析物をろ過して)反応生成物は一般に液体状態で得られる。

アルカリ金属シラノレートと塩化ヒリウムとの反応はエタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール、あるいはそれらにベンゼン、トルエンなどの芳香族化合物を混合したものを溶媒とし、室温ないし必要ならば還流温度まで加熱することによつて反応させることができ、溶媒を留去した後(必要ならば生成した沈析物をろ過して)淡黄色の液体としての反応生成物を得ることができる。

なおこの場合、塩化セリウムは適当な脱水処理により無水の状態で反応させることが望ましい。

上記の両反応生成物の成分の一つであるアルカリ金属シラノレートのオルガノシロキサン単位の数および/または種類を配合すべきオルガノポリシロキサンの化学構造に適應して選択すれば上記両反応生成物はオルガノポリシロキサンに対して極めて高い相溶性を示す。

本発明で用いられる前記(2)成分としての有機カルボン酸の金属塩は一般式



(Mはジルコニウム、チタンまたは鉄、Rは一価炭化水素基、xはMの原子価数を表わす。)で表

わされ、有機カルボン酸としてはたとえば2-エチルヘキサン酸、ナフテン酸、オレイン酸、ラウリン酸、ステアリン酸等である。また金属アルコキシ化合物は一般式



(ここにMおよびxは前記のとおりであり、R'は一価炭化水素基を表わす。)で表わされ、R'はたとえばイソプロピル、n-ブチル、ステアリル等である。このようにオルガノポリシロキサンに前記(1)成分および(2)成分を配合した組成物はオルガノポリシロキサンに前記(1)成分のみを配分した組成物に比して、相乗的に優れた熱安定性およびさらに保存安定性を発揮することができる。本発明の前記(1)成分中に含まれるセリウムの量は通常0.5~5重量%であるが、本発明の組成物を形成するに当りオルガノポリシロキサンに配合される上記成分(1)の量はセリウムとして本組成物の0.01~0.1重量%になるようにするのが普通であり多くの場合着色の極めて少ない組成物が得られる。

また成分(2)の配合量は成分(1)と共にオルガノポリシロキサン中に均一に溶解させ保存安定性を発揮させるため、本組成物に含まれるセリウムとのモル比として0.5~2.0を配合することが必要である。

成分(2)において比較的着色の少ない金属化合物を選べば着色の極めて少ない組成物を得ることができる。

さらに本発明の組成物に無機充填剤たとえばフュームシリカ、シリカエアロゲル、沈降性シリカ、ケイソウ土、粉末石英を配合することも可能であり、あるいは金属石ケン、顔料などと混合してもよい。また無機充填剤とともに有機過酸化物加硫剤たとえば、ベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロルベンゾイルパーオキシド、1-ブチルパーオキシドなどを配合するとかあるいは無機充填剤とともにケイ酸エステル、トリアセトキシシラン、トリオキシシラン、メチル水素ポリシロキサンなどの架橋剤と脂肪酸スズ塩あるいは白金化合物などの硬化触媒を配合することにより熱安定性の優れた熱硬化性あるいは室温硬化性シリコンゴム組成物を形成することもできる。

以下実施例について説明する。

<試料I>の製造

W. T. Gruss, R. C. Ostoff, Journal of the American chemical Society 77 1405 (1955) に記載された方法によつて水酸化カリウムとヘキサメチルシクロトリシロキサンおよびオクタメチルシクロテトラシロキサンから合成したカリウムシラノレート33gに25℃における粘度20センチストークスのジメチルポリシロキサン(両末端はトリメチルシリル基で封鎖)67gおよびヘキサメチルホスホルアミド0.3gを添加し窒素気流下で115℃において1時間反応させ、次いで脱水キシレン120gと2-エチルヘキサン酸セリウム16gを加え還流温度で2.5時間反応させた。反応混合物を室温まで冷却した後トリメチルクロルシラン3gを添加して中和した。減圧下にキシレンを留去し生成した沈析物を濾別して淡黄色の液状反応生成物を得た。この反応生成物中のセリウム濃度は1.2重量%であつた。この生成物100部に対し2-エチルヘキサン酸ジルコニウムのナフサ溶液(濃度53%)5部を添加しよく攪拌し均一に相溶させた。

<試料II>の製造

<試料I>の場合と同じ粘度20センチストークスのジメチルポリシロキサン120gに<試料I>のカリウムシラノレート60gとヘキサメチルホスホルアミド0.5gを添加し窒素気流下110℃で2時間反応させた。この反応混合物100gを150gのイソプロパノールに溶解した溶液に無水塩化セリウム2.5gのアルコール溶液(エタノール50gとイソプロパノール50gとの混合物)を攪拌しながら滴下する。この反応混合物を濾過した後、減圧下に40~50℃で溶媒を留去する。濾液を再び濾過して生成した少量の沈析物を除去し淡黄色の液状反応生成物を得た。この反応生成物中のセリウム濃度は0.8重量%であつた。この生成物100部に対しテトラブチルジルコネート2.2部を添加しよく攪拌し均一に相溶させた。

<試料III>の製造

L. H. Sommer, et al "Journal of the, American Chemical Society" 68 2282 (1946) に記載されている方法によつて調整したナトリウム・トリメチルシラノレート70gをトルエン25gに溶解した溶液に<試料I>の製造で使用したのと同じジメチルポリシロキサン100gおよびジメチルホルムアミド6.75g

7

を添加し、105~110℃で3時間反応させた。反応混合物に無水塩化セリウム5.25gのn-ブタノール溶液(2.5%)を攪拌しながら滴下する。この反応混合物を<試料Ⅱ>の製造と同様に処理して淡黄色液状の反応生成物を得た。この反応生成物のセリウム濃度は1.7重量%であつた。この生成物100部に対しテトラブチルチタネート4.1部を添加しよく攪拌し均一に相溶させた。

<試料Ⅳ>の製造

<試料Ⅲ>の製造に用いたナトリウム・トリメチルシラノレート2.8gをトルエン10gに溶解した溶液に<試料Ⅰ>の製造で使したものと同じジメチルポリシロキサン40gおよびジメチルホルムアミド2.7gを添加し105~110℃で3時間反応させた。反応混合物にキシレン65gおよび2-エチルヘキサン酸セリウム11.5gを加えて還流温度で3時間反応させた。室温まで冷却後トリメチルクロルシランで中和した後、減圧下でキシレンおよびジメチルホルムアミドを留去した。生成した沈析物を分別して液状の反応生成物を得た。この反応生成物中のセリウムの濃度は1.3重量%であつた。この生成物100部に対し2-エチルヘキサン酸鉄のミネラルスピット溶液(鉄濃度11%)4.7部を添加しよく攪拌し均一に相溶させた。

実施例 1

2ℓのビーカーに25℃における粘度100センチストークスのジメチルポリシロキサン1Kgを秤取し、これに<試料Ⅰ>の調製物64.3gを混合したところ容易に均一透明に溶解した。<試料Ⅰ-A>

別に上記と同じ条件でジメチルポリシロキサン1Kgに<試料Ⅰ>の2-エチルヘキサン酸ジルコニウムを加える前の反応生成物64gを混合し均一透明な溶液を得た。<試料Ⅰ-B>

これらの<試料Ⅰ-A>および<試料Ⅰ-B>を器内温度100℃に調整した熱風循環式オーブン中に保持したところ<試料Ⅰ-B>は8日後から白色沈殿物が生成し始めた。

これに対し<試料Ⅰ-A>は17日後から白色沈殿物が生成し始めた。

実施例 2

2ℓのビーカーに25℃における粘度350センチストークスのジメチルポリシロキサン1Kgを

8

秤取し、これに<試料Ⅱ>96.2gを混合したところ容易に均一透明に溶解した。<試料Ⅱ-A>

別に上記と同じ条件でジメチルポリシロキサン1Kgに<試料Ⅱ>のテトラブチルジルコネートを加える前の反応生成物96gを混合し、均一透明な溶液を得た。<試料Ⅱ-B>

これらの<試料Ⅱ-A>および<試料Ⅱ-B>を器内温度100℃に調整した熱風循環式オーブン中に保持したところ<試料Ⅱ-B>は10日後から白色沈殿物が生成し始めた。

これに対し<試料Ⅱ-A>は21日後から白色沈殿物が生成し始めた。

実施例 3

2ℓのビーカーに25℃における粘度350センチストークスのフェニルメチルジメチルポリシロキサン(フェニルメチルシロキサン単位60モル%)1Kgを秤取し、これに<試料Ⅲ>45.2gを混合したところ容易に均一透明に溶解した。<試料Ⅲ-A>

別に上記と同じ条件でフェニルメチルジメチルポリシロキサン1Kgに<試料Ⅲ>のテトラブチルチタネートを加える前の反応生成物45gを混合し、均一透明な溶液を得た。<試料Ⅲ-B>

これらの<試料Ⅲ-A>および<試料Ⅲ-B>を器内温度100℃に調整した熱風循環式オーブン中に保持したところ<試料Ⅲ-B>は12日後から白色沈殿物が生成し始めた。

これに対し<試料Ⅲ-A>は23日後から白色沈殿物が生成し始めた。

実施例 4

2ℓのビーカーに25℃における粘度100センチストークスのジメチルポリシロキサン1Kgを秤取し、これに<試料Ⅳ>59.3gを混合したところ容易に均一透明に溶解した。<試料Ⅳ-A>

別に上記と同じ条件でジメチルポリシロキサン1Kgに<試料Ⅳ>の2-エチルヘキサン酸鉄を加える前の反応生成物59gを混合し、均一透明な溶液を得た。<試料Ⅳ-B>

これらの<試料Ⅳ-A>および<試料Ⅳ-B>を20~23℃、相対湿度50~70%の室内に保持したところ<試料Ⅳ-B>は6.7日後から白色沈殿物が生成し始めた。

これに対し<試料Ⅳ-A>は11.5日後から白色沈殿物が生成し始めた。

9

実施例 5

300 mlのビーカーに25℃における粘度100センチストークスのジメチルポリシロキサン 150 gを秤取し、これに<試料I>の2-エチルヘキサン酸ジルコニウムを混合する前の反応生成物 3.3 g添加したもの<試料C>
 <試料I>の2-エチルヘキサン酸ジルコニウムを混合した調製物 3.3 gを加えたもの<試料D>
 <試料II>のテトラブチルジルコネートを混合する前の反応生成物 4.8 gを添加したもの<試料E>
 <試料II>のテトラブチルジルコネートを混合した調製物 4.8 gを添加したもの<試料F>
 <試料III>のテトラブチルチタネートを混合する前の反応生成物 2.3 gを添加したもの<試料G>
 <試料III>のテトラブチルチタネートを混合した

10

*調製物 2.3 gを添加したもの<試料H>

<試料IV>の2-エチルヘキサン酸鉄を混合する前の反応生成物 3.0 gを添加したもの<試料I>
 <試料IV>の2-エチルヘキサン酸鉄を混合した調製物 3.0 gを添加したもの<試料J>
 何も加えないジメチルポリシロキサンそのもの
 <試料K>

以上合計9種の試料を用意した。これらの試料を器内温度250℃に調節した熱風循環式オーブン中で48時間加熱し粘度変化と重量減少を測定した。下表の結果のとおり明らかに成分(1)のみを添加したものより本発明の成分(1)と成分(2)の両方を添加したものの方がより優れた耐熱性を持つている。

試 料	C	D	E	F	G	H	I	J	K
48時間加熱後の 粘度(25℃, CST)	131	11.2	120	106	122	108	129	11.8	24時間でゲル化
重量減少 (%)	6.5	3.8	4.8	2.6	5.0	3.3	6.7	5.5	17.0